

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-109654

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/42
C11D 7/26
C11D 7/50
H01L 21/027

(21)Application number : 10-143225

(71)Applicant : SAMSUNG ELECTRON CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1998

(72)Inventor : DEN MISHUKU
RI SHUNTOKU
RI FURYU

(30)Priority

Priority number : 97 9745728
98 9810005Priority date : 04.09.1997
23.03.1998

Priority country : KR

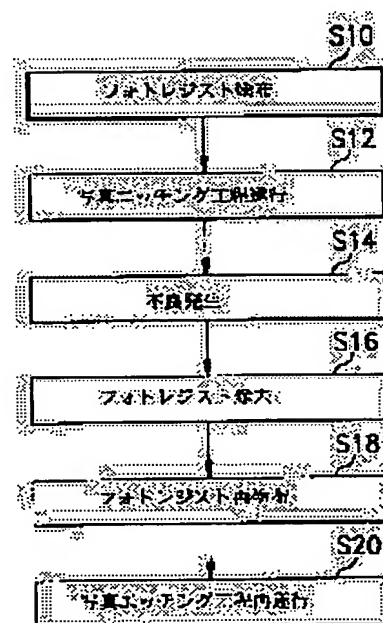
KR

(54) METHOD FOR REWORKING WAFER FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE AND PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily remove the whole of an abnormally applied photoresist with a thinner compsn. which is nontoxic to the human body while ensuring a proper dissolution rate, suitable volatility and viscosity.

SOLUTION: In order to form a specified pattern on a semiconductor substrate, a photoresist is applied on the substrate and photographically etched (S12). When a defect is caused in the photographic etching process, the photoresist applied on the semiconductor substrate is removed (S16) with a thinner compsn. prepd. by mixing 70-80 wt.% ethyl-3-ethoxy propionate(EEP) with 17-23 wt.% ethyl lactate(EL) and 3-7 wt.% γ -butyrolactone (GBL).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-109654

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号
 G 0 3 F 7/42
 C 1 1 D 7/26
 7/50
 H 0 1 L 21/027

F I
 C 0 3 F 7/42
 C 1 1 D 7/26
 7/50
 H 0 1 L 21/30 5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平10-143225
 (22) 出願日 平成10年(1998) 5月25日
 (31) 優先権主張番号 1 9 9 7 - 4 5 7 2 8
 (32) 優先日 1997年 9月 4日
 (33) 優先権主張国 韓国 (K R)
 (31) 優先権主張番号 1 9 9 8 - 1 0 0 0 5
 (32) 優先日 1998年 3月23日
 (33) 優先権主張国 韓国 (K R)

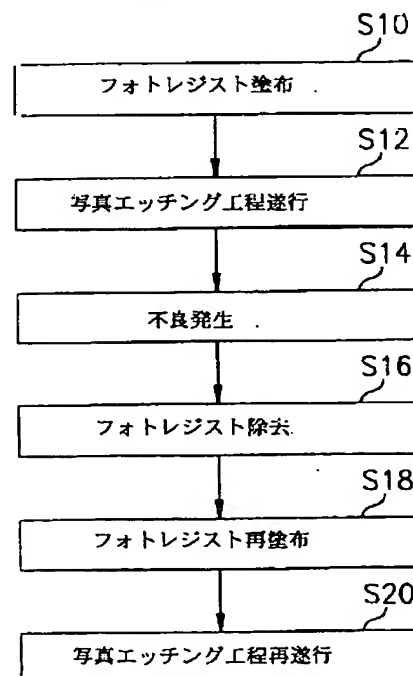
(71) 出願人 390019839
 三星電子株式会社
 大韓民国京畿道水原市八達区梅蔭洞416
 (72) 発明者 田 ミ 淑
 大韓民国京畿道龍仁市器興邑農香里山24番
 地
 (72) 発明者 李 春 得
 大韓民国京畿道龍仁市器興邑農香里山24番
 地
 (72) 発明者 李 普 龍
 大韓民国京畿道龍仁市器興邑農香里山24番
 地
 (74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無い、シンナー組成物を利用して非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生することにある。

【解決手段】 半導体基板に特定パターン (Pattern) を形成させるために当該半導体基板上にフォトレジスト (Photoresist) を塗布して写真エッチング工程を遂行する段階 (S12) と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記半導体基板上に塗布されたフォトレジストを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート (EEP: Ethyl-3-ethoxy propionate)、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート (EL: Ethyl lactate) 及び3重量%乃至7重量%のガンマ-ブチロラクトン (GBL: γ -butyrolactone) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階 (S16) とを有することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板に特定パターン (Pattern) を形成させるために当該半導体基板上にフォトリソグ (Photoresist) を塗布して写真エッチング工程を遂行する段階と、
前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記半導体基板上に塗布されたフォトリソグを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート (EEP: Ethyl-3-ethoxy propionate)、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート (EL: Ethyl lactate) 及び3重量%乃至7重量%のガンマ-ブチロラクトン (GBL: γ -butyrolactone) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、
を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項2】 前記シンナー組成物を利用してフォトリソグを除去させる段階は、
前記フォトリソグが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、
前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、
前記半導体基板上的フォトリソグが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、
前記真空チャックを回転させて前記シンナー組成物とともにフォトリソグを除去する段階と、
を有することを特徴とする請求項1記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項3】 前記フォトリソグの除去は、75重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート、20重量%のエチルラクテート及び5重量%のガンマ-ブチロラクトンを混合させて製造したシンナー組成物を利用することを特徴とする請求項1記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項4】 前記シンナー組成物は1.0乃至2.0cpsの範囲内の粘度を有することを特徴とする請求項1記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項5】 前記シンナー組成物は、1.3乃至1.9cpsの範囲内の粘度を有することを特徴とする請求項4記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項6】 半導体基板に特定パターン (Pattern) を形成させるために当該半導体基板上にフォトリソグ (Photoresist) を塗布して写真エッチング工程を遂行する段階と、
前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記半導体基板上に塗布されたフォトリソグを40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート (EEP: Ethyl-3-ethoxy propionate) 及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテート (EL: Ethyl lactate) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、

を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項7】 前記シンナー組成物を利用してフォトリソグを除去する段階は、
前記フォトリソグが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、
前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、
前記半導体基板上的フォトリソグが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、
前記真空チャックを回転させて前記シンナー組成物とともにフォトリソグを除去する段階と、
を有することを特徴とする請求項6記載の前記半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項8】 前記シンナー組成物は1.0乃至2.0cpsの範囲内の粘度を有することを特徴とする請求項6記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項9】 半導体基板に特定パターン (Pattern) を形成させるために当該半導体基板上にフォトリソグ (Photoresist) を塗布して写真エッチング工程を遂行する段階と、
前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記半導体基板上に塗布されたフォトリソグを90重量%乃至60重量%のエチルラクテート (EL: Ethyl lactate) と10重量%乃至40重量%のガンマ-ブチロラクトン (GBL: γ -butyrolactone) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、
を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項10】 前記シンナー組成物を利用してフォトリソグを除去する段階は、
前記フォトリソグが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、
前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、
前記半導体基板上的フォトリソグが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、
前記真空チャックを回転させて前記シンナー組成物とともにフォトリソグを除去する段階と、
を有することを特徴とする請求項9記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項11】 前記シンナー組成物は1.0乃至2.0cpsの範囲内の粘度を有することを特徴とする請求項9記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項12】 半導体基板上に形成された絶縁膜を特定パターンに形成させるために当該絶縁膜上にフォトリソグを塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、
前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記絶縁膜上に塗布されたフォトリソグを70重量

%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート (EP)、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート (EL) 及び3重量%乃至7重量%のガンマ-ブチロラクトン (GBL) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、

を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項13】 前記シンナー組成物を利用してフォトレジストを除去する段階は、前記フォトレジストが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、前記半導体基板上のフォトレジストが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、前記真空チャックを回転させてシンナー組成物とともにフォトレジストを除去する段階と、を有することを特徴とする請求項12記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項14】 前記絶縁膜は窒化膜または酸化膜であることを特徴とする請求項12記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項15】 半導体基板上に形成された絶縁膜を特定のパターン (Pattern) に形成させるために当該絶縁膜上にフォトレジスト (Photoresist) を塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記絶縁膜上に塗布されたフォトレジストを40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート (EP) 及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテート (EL) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項16】 前記絶縁膜は窒化膜または酸化膜であることを特徴とする請求項15記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項17】 半導体基板上に形成された絶縁膜を特定パターン (Pattern) を形成させるために当該絶縁膜上にフォトレジスト (Photoresist) を塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記絶縁膜上に塗布されたフォトレジストを90重量%乃至60重量%のエチルラクテート (EL) と10重量%乃至40重量%のガンマ-ブチロラクトン (GBL) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項18】 前記絶縁膜は窒化膜または酸化膜であ

ることを特徴とする請求項17記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項19】 半導体基板上に形成された金属膜を特定のパターンに形成させるために当該金属膜上にフォトレジストを塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記金属膜上に塗布されたフォトレジストを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート (EP)、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート (EL) 及び3重量%乃至7重量%のガンマ-ブチロラクトン (GBL) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項20】 前記シンナー組成物を利用してフォトレジストを除去する段階は、前記フォトレジストが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、前記半導体基板上のフォトレジストが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、前記真空チャックを回転させて前記シンナー組成物とともにフォトレジストを除去する段階と、を有することを特徴とする請求項19記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項21】 前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とする請求項19記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項22】 半導体基板上に形成された金属膜を特定のパターン (Pattern) に形成させるために当該金属膜上にフォトレジスト (Photoresist) を塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記金属膜上に塗布されたフォトレジストを40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート (EP) 及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテート (EL) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項23】 前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とする請求項22記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項24】 半導体基板上に形成された金属膜を特定パターン (Pattern) に形成させるために前記金属膜上にフォトレジスト (Photoresist) を塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良によ

り、前記金属膜上に塗布されたフォトレジストを90重量%乃至60重量%のエチルラクテート(EL)と10重量%乃至40重量%のガンマーブチロラクトン(GBL)を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階と、

を有することを特徴とする半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項25】 前記金属膜はアルミニウム膜であることを特徴とする請求項24記載の半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法。

【請求項26】 半導体基板上に塗布されるフォトレジストと当該半導体基板の接着性が向上されるように当該半導体基板上にプライマーを塗布させる段階と、前記プライマーが塗布された半導体基板上に特定パターンを形成させるためにフォトレジストを塗布する段階と、

前記塗布されたフォトレジストのうち前記半導体装置の製造過程で不必要な部分に塗布されたフォトレジストを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート(EEP)、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート(EL)及び3重量%乃至7重量%のガンマーブチロラクトン(GBL)を混合させて製造したシンナー組成物を利用してリンスして除去させる段階と、

前記半導体基板上のフォトレジストの粘着力の向上のためにソフトベーキングする段階と、

前記フォトレジストに特定パターンを形成するために露光する段階と、

前記露光段階によって光化学反応を起こすフォトレジストを選択的に除去して現像する段階と、

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項27】 前記リンス段階で除去される不必要な部分は前記半導体基板のエッジ部分(Edge Area)または裏面部分(Back Area)であることを特徴とする請求項26記載の半導体装置の製造方法。

【請求項28】 前記フォトレジストのリンス段階は、75重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート、20重量%のエチルラクテート及び5重量%のガンマーブチロラクトンを混合させて製造したシンナー組成物を利用することを特徴とする請求項26記載の半導体装置の製造方法。

【請求項29】 半導体基板上に塗布されるフォトレジストと当該半導体基板の接着性が向上されるように当該半導体基板上にプライマーを塗布させる段階と、前記プライマーが塗布された半導体基板上に特定パターンを形成させるためにフォトレジストを塗布する段階と、

前記塗布されたフォトレジストのうち前記半導体装置の製造過程で不必要な部分に塗布されたフォトレジストを40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート(EEP)及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテ

ート(EL)を混合させて製造したシンナー組成物を利用してリンスして除去させる段階と、

前記半導体基板上のフォトレジストの粘着力の向上のためにソフトベーキングする段階と、

前記フォトレジストに特定パターンを形成するために露光する段階と、

前記露光段階によって光化学反応を起こすフォトレジストを選択的に除去して現像する段階と、

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項30】 半導体基板上に塗布されるフォトレジストと当該半導体基板の接着性が向上されるように当該半導体基板上にプライマーを塗布させる段階と、前記プライマーが塗布された半導体基板上に特定パターンを形成させるためにフォトレジストを塗布する段階と、

前記塗布されたフォトレジストのうち前記半導体装置の製造過程で不必要な部分に塗布されるフォトレジストを90重量%乃至60重量%のエチルラクテート(EL)と10重量%乃至40重量%のガンマーブチロラクトン(GBL)を混合させて製造したシンナー組成物を利用してリンスして除去させる段階と、

前記半導体基板上のフォトレジストの粘着力の向上のためにソフトベーキングする段階と、

前記フォトレジストに特定パターンを形成するために露光する段階と、

前記露光段階によって光化学反応を起こすフォトレジストを選択的に除去して現像する段階と、

を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法及び半導体装置の製造方法に関するもので、より詳しくはエチル-3-エトキシプロピオネート(EEP: Ethyl-3-ethoxy propionate)、エチルラクテート(EL: Ethyl lactate)及びガンマーブチロラクトン(GBL: γ -butyrolactone)を混合させて製造したシンナー組成物、エチル-3-エトキシプロピオネート(EEP)及びエチルラクテート(EL)を混合させて製造したシンナー組成物、エチルラクテート(EL)及びガンマーブチロラクトン(GBL)を混合させて製造したシンナー組成物を利用して、半導体装置製造用ウェーハ表面上に形成された好ましくないフォトレジスト(Photoresist)を除去するリワーク(Rework)工程及び半導体装置製造過程でウェーハ上に不必要に形成されたフォトレジストを除去するリンス(Rinse)工程に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に半導体装置の製造過程では半導体基板または半導体基板上の特定膜に特定パターン(Pattern)を形成させるために写真エッチング工程を遂行す

る。このような写真エッチング工程は、主に前記半導体基板上に光化学反応を起こすフォトレジストを塗布させた後に遂行される。

【0003】ここで、前記写真エッチング工程は、まず、半導体基板または半導体基板上の特定膜上に塗布されるフォトレジストとの粘着性が向上されるように前記半導体基板上にプライマー（primer）を塗布させる。前記プライマーの塗布後、当該プライマーが塗布された半導体基板上にフォトレジストを塗布させる。

【0004】そして、前記フォトレジストを塗布させた後、半導体装置の製造過程で不必要な部分である半導体基板のエッジ（Edge）部分または裏面（Backside）部分に塗布されたフォトレジストを除去するリンス工程を遂行する。前記リンス工程の遂行後、前記半導体基板上に塗布されたフォトレジスト内の溶剤を除去して粘着力を増加させるために、ソフトベーキング（soft baking）工程を遂行し、続いて露光工程及び現像工程を順次に遂行して前記フォトレジストを特定パターンに形成させる。

【0005】前記のように形成されたフォトレジストパターンは、半導体装置製造過程でフォトレジスト下部に存在する半導体基板または特定の下部膜をエッチングするためのエッチングマスクに使用するか、または半導体基板または下部膜にイオン注入を実施するためのイオン注入マスクとしての役割をするようになる。

【0006】一方、前記のような一連の写真エッチング工程の遂行時に不良が発生した場合には、一般に前記半導体基板上に塗布されたフォトレジストを除去させた後、前記半導体基板上にフォトレジストを再塗布させた後、前記写真エッチング工程を再遂行するリワーク工程（rework process）を遂行する。

【0007】従来においては、このようなリワーク工程で前記フォトレジストを除去するために利用されるケミカル（Chemical）はパターンに形成される所定の膜によって他の種類のケミカルを利用していた。

【0008】すなわち、前記半導体基板上に形成された特定膜を金属膜（Metal Film）を基準にして前記金属膜が形成される以前に遂行するリワーク工程ではフォトレジストを除去するために硫酸または硫酸及び過酸化水素を混合したケミカルを利用してフォトレジストを除去し、前記金属膜を形成させた以後に遂行するリワーク工程ではN-ブチルアセテートを利用してフォトレジストを除去させた。

【0009】従って、硫酸または硫酸及び過酸化水素を混合したケミカルを金属膜形成以後のフォトレジスト除去には適用することができないし、反対にN-ブチルアセテートを金属膜形成以後のフォトレジスト除去に適用することができないので、各ケミカルに対して別途のリワーク装置が必要になるという問題があった。

【0010】また、特定のフォトレジストの種類によ

り、リワーク工程に使用されるケミカルとリワーク装置を別途に準備しなければならないなどの生産性を低下させる要因になるので、新しいリワーク方法の開発が必要になった。

【0011】一方、半導体装置の製造過程の写真エッチング工程中、前記半導体基板のエッジ（edge）部分や、裏面部分に不必要に塗布されたフォトレジストを除去するリンス工程を遂行するようになるが、これはウェーハのエッジや裏面にフォトレジストが存在する場合、これらの存在によってエッチングやイオン注入などのような後続工程でエッチング不良やパーティクルが発生するようになり、半導体装置全般の収率の低下を招くおそれがあった。

【0012】従来はウェーハのエッジや裏面に存在するフォトレジストを除去するために、ウェーハのエッジ部分の上下に噴射ノズルを設置して、当該噴射ノズルを通じてエッジや裏面に有機溶剤成分からなるシンナー（thinner）を噴射した。

【0013】前記シンナーとしての性能を決定する要素としては、溶解速度、揮発性及び粘度をあげることができ

る。【0014】前記シンナーの溶解速度はフォトレジストをどのくらい効果的に溶解させて除去させるかによるものである。前記シンナーの揮発性はフォトレジストを除去した後、簡単に揮発してウェーハの表面に残留しない程度を示すものであり、揮発性があまりにも低くシンナーが揮発されなく残留する場合、残留するシンナー自体が後続される工程、特にエッチング工程などで汚染源に作用して半導体装置の収率を低下させる問題点が発生され得る。一方、揮発性があまりにも高いと取り扱い中にも簡単に揮発され、大気中に揮発して清浄室自体を汚染させる原因になるという問題点が起こり得る。

【0015】また、シンナーの適切な粘度は、噴射ノズルを通じた噴射を容易にするための必須の物性で、粘度があまりにも高いとノズルを通じた噴射時に噴射圧が必要以上に大きく要求される問題点が起こり得る。一方、粘度があまりにも低いとノズルによる噴射後にウェーハとの接触部位で集中される又は集中されないというフォーカス不良を誘発することがある。

【0016】特に、エッジリンスの場合において、適切な溶解速度を有すると滑らかな処理断面を有する。しかし、溶解速度があまりにも低い場合には、図9及び図10に図示されたように、半導体基板1に塗布されたフォトレジスト2に対するリンス工程を遂行してもテーリング（tailing）という部分溶解されたフォトレジストテール3（photoresist tail）の流れ現象が現れる。一方、溶解速度があまりにも高い場合には、図11及び図12に図示したように、半導体基板1に塗布されたフォトレジスト2のリンス工程でフォトレジストアタック（photoresist attack）というフォトレジスト侵食部分4が現れる。

これらのテーリングやフォトレジストアタックなどはすべて半導体装置の収率を低下させる直接の不良の原因となり得る。

【0017】更に、揮発性の場合でも、シンナーの揮発性があまりにも低い場合にはウェーハのエッジ付近、特に、スピン乾燥後ウェーハの整列に使用されるフラットゾーン (flat zone) のエッジ付近でシンナーが残留することがある。このような残留シンナーは現像 (developing) 後にウェーハ上のフォトレジストと接触することでフラットゾーン付近でのフォトレジストの固まり現象を起こして結果的に直接、ウェーハからの半導体装置の収率を低下させる問題点を起こす。反対に揮発性があまりにも高い場合には十分にフォトレジストを除去する前にシンナーが蒸発して、やはりフォトレジストの洗浄効率を低下させるという欠点があった。

【0018】従来のシンナーとしては、主にエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (ECA; ethyleneglycol monoethylether acetate)、N-ブチルアセテート (n-Ba; n-butyl acetate)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA; propyleneglycol monomethylether acetate) 及びエチルラクテート (EL; ethyl lactate) などが使用されていた。前記エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートとN-ブチルアセテートの場合、溶解速度は良いが、揮発性と引火性が高く、皮膚からの吸入または接触によって人体に対して毒性を示す。特に、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの場合、白血球減少症及び胎児の流産誘発などの毒性があった。また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートやエチルラクテートは溶解速度がとても遅いので、十分なリンス効果を得ることができないという欠点があった。

【0019】大韓民国特許公告第90-5345号には、一般式R1-O-(CHR2-CH2-O)-n-Hで表示されるエーテル化合物を主成分とするリンス溶剤を使用してリンス処理することを特徴とするリンス処理方法に対しての技術が開示されている。前記大韓民国特許公告第90-5345号は、人体に毒性は無いが、フォトレジストが塗布されたウェーハを完全に沈積させてフォトレジスト層を除去、剥離するために使用するのに適切なもので、ノズルを通じた噴射によるフォトレジストの選択的な除去、すなわち、エッジ部分や裏面のフォトレジストの除去などのような部分除去に使用するには不適切なものであった。

【0020】従って、前述したようにフォトレジストに対するリワーク工程やリンス工程時に、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性が無いシンナーの開発が切実に要求されており、これらシンナーを利用して効率的で信頼性のあるリワーク方法及び半導体装置の製造方法が要求されるのが実情であった。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このよう

な、従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無い、シンナー組成物を利用して非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生する半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法を提供することにある。

【0022】本発明の他の目的は、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無いシンナー組成物を利用して半導体基板上に金属膜の形成前後に関係無く非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生する半導体装置製造用ウェーハのリワーク方法を提供することにある。

【0023】本発明の更に他の目的は、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無いシンナー組成物を利用して半導体基板上に不必要に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去した後、後続の写真エッチング工程を遂行して、信頼性もあり、汚染発生が抑制される半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1記載の第1の発明は、半導体基板上に特定パターン (Pattern) を形成させるために当該半導体基板上にフォトレジスト (Photoresist) を塗布して写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記半導体基板上に塗布されたフォトレジストを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート (EEP: Ethyl-3-ethoxy propionate)、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート (EL: Ethyl lactate) 及び3重量%乃至7重量%のガンマーブチロラクトン (GBL: γ -butyrolactone) を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。従って、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無い、シンナー組成物を利用して非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生できる。

【0025】請求項2記載の第2の発明は、前記シンナー組成物を利用してフォトレジストを除去させる段階は、前記フォトレジストが形成された半導体基板を回転可能である真空チャック上にローディングする段階と、前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、前記半導体基板上のフォトレジストが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、前記真空チャックを回転させて前記シンナー組成物とともにフォトレジストを除去する段階とを有することを要旨とする。

【0026】請求項3記載の第3の発明は、前記フォトレジストの除去は、75重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート、20重量%のエチルラクテート及び5重量%

のガンマブチロラクトンを混合させて製造したシンナー組成物を利用することを要旨とする。従って、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無い、シンナー組成物を利用して非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生できる。

【0027】請求項4記載の第4の発明は、前記シンナー組成物は1.0乃至2.0cpsの範囲内の粘度を有することを要旨とする。

【0028】請求項5記載の第5の発明は、前記シンナー組成物は、1.3乃至1.9cpsの範囲内の粘度を有することを要旨とする。

【0029】請求項6記載の第6の発明は、半導体基板上に特定パターン(Pattern)を形成させるために当該半導体基板上にフォトレジスト(Photoresist)を塗布して写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記半導体基板上に塗布されたフォトレジストを40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート(EEP: Ethyl-3-ethoxy propionate)及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテート(EL: Ethyl lactate)を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。従って、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無い、シンナー組成物を利用して非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生できる。

【0030】請求項7記載の第7の発明は、前記シンナー組成物を利用してフォトレジストを除去する段階は、前記フォトレジストが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、前記半導体基板上のフォトレジストが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、前記真空チャックを回転させて前記シンナー組成物とともにフォトレジストを除去する段階とを有することを要旨とする。

【0031】請求項8記載の第8の発明は、前記シンナー組成物は1.0乃至2.0cpsの範囲内の粘度を有することを要旨とする。

【0032】請求項9記載の第9の発明は、半導体基板上に特定パターン(Pattern)を形成させるために当該半導体基板上にフォトレジスト(Photoresist)を塗布して写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記半導体基板上に塗布されたフォトレジストを90重量%乃至60重量%のエチルラクテート(EL: Ethyl lactate)と10重量%乃至40重量%のガンマブチロラクトン(GBL: γ -butyrolactone)を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。従って、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有し

ながらも人体に対する毒性の無い、シンナー組成物を利用して非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生できる。

【0033】請求項10記載の第10の発明は、前記シンナー組成物を利用してフォトレジストを除去する段階は、前記フォトレジストが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、前記半導体基板上のフォトレジストが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、前記真空チャックを回転させて前記シンナー組成物とともにフォトレジストを除去する段階とを有することを要旨とする。

【0034】請求項11記載の第11の発明は、前記シンナー組成物は1.0乃至2.0cpsの範囲内の粘度を有することを要旨とする。

【0035】請求項12記載の第12の発明は、半導体基板上に形成された絶縁膜を特定パターンに形成させるために当該絶縁膜上にフォトレジストを塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記絶縁膜上に塗布されたフォトレジストを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート(EEP)、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート(EL)及び3重量%乃至7重量%のガンマブチロラクトン(GBL)を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。従って、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無いシンナー組成物を利用して半導体基板上に金属膜の形成前後に関係無く非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生できる。

【0036】請求項13記載の第13の発明は、前記シンナー組成物を利用してフォトレジストを除去する段階は、前記フォトレジストが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、前記半導体基板上のフォトレジストが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、前記真空チャックを回転させてシンナー組成物とともにフォトレジストを除去する段階とを有することを要旨とする。

【0037】請求項14記載の第14の発明は、前記絶縁膜は窒化膜または酸化膜であることを要旨とする。

【0038】請求項15記載の第15の発明は、半導体基板上に形成された絶縁膜を特定のパターン(Pattern)に形成させるために当該絶縁膜上にフォトレジスト(Photoresist)を塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記絶縁膜上に塗布されたフォトレジストを40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトク

シプロピオネート（EEP）及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテート（EL）を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。

【0039】請求項16記載の第16の発明は、前記絶縁膜は窒化膜または酸化膜であることを要旨とする。

【0040】請求項17記載の第17の発明は、半導体基板上に形成された絶縁膜を特定パターン（Pattern）を形成させるために当該絶縁膜上にフォトレジスト（Photoresist）を塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記絶縁膜上に塗布されたフォトレジストを90重量%乃至60重量%のエチルラクテート（EL）と10重量%乃至40重量%のガンマブチロラクトン（GBL）を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。

【0041】請求項18記載の第18の発明は、前記絶縁膜は窒化膜または酸化膜であることを要旨とする。

【0042】請求項19記載の第19の発明は、半導体基板上に形成された金属膜を特定のパターンに形成させるために当該金属膜上にフォトレジストを塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記金属膜上に塗布されたフォトレジストを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート（EEP）、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート（EL）及び3重量%乃至7重量%のガンマブチロラクトン（GBL）を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。従って、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無いシンナー組成物を利用して半導体基板上に金属膜の形成前後に関係無く非正常的に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去して再生できる。

【0043】請求項20記載の第20の発明は、前記シンナー組成物を利用してフォトレジストを除去する段階は、前記フォトレジストが形成された半導体基板を回転可能な真空チャック上にローディングする段階と、前記ローディングされた半導体基板上に前記シンナー組成物を供給する段階と、前記半導体基板上のフォトレジストが前記シンナー組成物に溶解されるように一定時間維持する段階と、前記真空チャックを回転させて前記シンナー組成物とともにフォトレジストを除去する段階とを有することを要旨とする。

【0044】請求項21記載の第21の発明は、前記金属膜はアルミニウム膜であることを要旨とする。

【0045】請求項22記載の第22の発明は、半導体基板上に形成された金属膜を特定のパターン（Pattern）に形成させるために当該金属膜上にフォトレジスト（Photoresist）を塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に

発生される不良により、前記金属膜上に塗布されたフォトレジストを40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート（EEP）及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテート（EL）を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。

【0046】請求項23記載の第23の発明は、前記金属膜はアルミニウム膜であることを要旨とする。

【0047】請求項24記載の第24の発明は、半導体基板上に形成された金属膜を特定パターン（Pattern）に形成させるために前記金属膜上にフォトレジスト（Photoresist）を塗布させた後、写真エッチング工程を遂行する段階と、前記写真エッチング工程の遂行時に発生される不良により、前記金属膜上に塗布されたフォトレジストを90重量%乃至60重量%のエチルラクテート（EL）と10重量%乃至40重量%のガンマブチロラクトン（GBL）を混合させて製造したシンナー組成物を利用して除去させる段階とを有することを要旨とする。

【0048】請求項25記載の第25の発明は、前記金属膜はアルミニウム膜であることを要旨とする。

【0049】請求項26記載の第26の発明は、半導体基板上に塗布されるフォトレジストと当該半導体基板の接着性が向上されるように当該半導体基板上にプライマーを塗布させる段階と、前記プライマーが塗布された半導体基板上に特定パターンを形成させるためにフォトレジストを塗布する段階と、前記塗布されたフォトレジストのうち前記半導体装置の製造過程で不必要な部分に塗布されたフォトレジストを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート（EEP）、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート（EL）及び3重量%乃至7重量%のガンマブチロラクトン（GBL）を混合させて製造したシンナー組成物を利用してリンスして除去させる段階と、前記半導体基板上のフォトレジストの粘着力の向上のためにソフトベキングする段階と、前記フォトレジストに特定パターンを形成するために露光する段階と、前記露光段階によって光化学反応を起こすフォトレジストを選択的に除去して現像する段階とを有することを要旨とする。従って、適切な溶解速度と揮発性及び粘性を有しながらも人体に対する毒性の無いシンナー組成物を利用して半導体基板上に不必要に塗布されたフォトレジストを容易で、且つ、完全に除去した後、後続の写真エッチング工程を遂行して、信頼性もあり、汚染発生が抑制できる。

【0050】請求項27記載の第27の発明は、前記リンス段階で除去される不必要な部分は前記半導体基板のエッジ部分（Edge Area）または裏面部分（Back Area）であることを要旨とする。

【0051】請求項28記載の第28の発明は、前記フォトレジストのリンス段階は、75重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート、20重量%のエチルラクテート及

び5重量%のガンマブチロラクトンを混合させて製造したシンナー組成物を利用することを要旨とする。

【0052】請求項29記載の第29の発明は、半導体基板上に塗布されるフォトリソと当該半導体基板上の接着性が向上されるように当該半導体基板上にプライマーを塗布させる段階と、前記プライマーが塗布された半導体基板上に特定のパターンを形成させるためにフォトリソを塗布する段階と、前記塗布されたフォトリソのうち前記半導体装置の製造過程で不必要な部分に塗布されたフォトリソを40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート（EEP）及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテート（EL）を混合させて製造したシンナー組成物を利用してリンスして除去させる段階と、前記半導体基板上のフォトリソの粘着力の向上のためにソフトベキングする段階と、前記フォトリソに特定のパターンを形成するために露光する段階と、前記露光段階によって光化学反応を起こすフォトリソを選択的に除去して現像する段階とを有することを要旨とする。

【0053】請求項30記載の第30の発明は、半導体基板上に塗布されるフォトリソと当該半導体基板の接着性が向上されるように当該半導体基板上にプライマーを塗布させる段階と、前記プライマーが塗布された半導体基板上に特定のパターンを形成させるためにフォトリソを塗布する段階と、前記塗布されたフォトリソのうち前記半導体装置の製造過程で不必要な部分に塗布されるフォトリソを90重量%乃至60重量%のエチルラクテート（EL）と10重量%乃至40重量%のガンマブチロラクトン（GBL）を混合させて製造したシンナー組成物を利用してリンスして除去させる段階と、前記半導体基板上のフォトリソの粘着力の向上のためにソフトベキングする段階と、前記フォトリソに特定パターンを形成するために露光する段階と、前記露光段階によって光化学反応を起こすフォトリソを選択的に除去して現像する段階とを有することを要旨とする。

【0054】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態を添付した面図を参照して詳細に説明する。

【0055】まず、本発明による半導体装置製造用ウェーハのリワーク工程及び半導体装置の製造工程に使用されるフォトリソ除去用シンナー組成物に対して説明する。

【0056】＜エチルラクテート（EL）+ガンマブチロラクトン（GBL）混合のシンナー組成物＞前記シンナー組成物はエチルラクテート（Ethyl Lactate）90乃至60重量%とガンマブチロラクトン（ γ -Butyrolactone）10乃至40重量%を混合してなり、ここで、エチルラクテートやガンマブチロラクトンは全て半導体等級の極めて純粋なものが選択されて使用され、VLSI等級では

0.2 μ m水準に亘り過したものが使用される。

【0057】前記エチルラクテートはアメリカ合衆国食品医薬局（FDA）で安定性を認めてもらったもので、現在食品添加剤として使用中であり、人体に対する安定性が立証され、毒性実験でマウス（Mouse）への口腔投与による50%致死量がLD50（mouse）=2.5g/kgを示し、酵素活性によってすばやく乳酸とエタノールとに分解される。前記エチルラクテートの物理的性質は、密度0.97g/cm³、沸点156℃、引火点（クローズドカップ（closed cup）方式で測定して）52℃、粘度（25℃で）2.7cps（センチポアズ）である。

【0058】前記ガンマブチロラクトンは合成樹脂の溶剤と知られ、発火点が高く、溶剤としては比較的安定で、毒性実験でラット（Rat）への口腔投与による50%の致死量がLD50（Rat）=1.5g/kgを示し、皮膚接触実験及び3ヶ月間にわたった摂取実験において人体で中毒現象が現れないくらい安全なものと立証された。また、ガンマブチロラクトンの物理的性質は、密度1.128g/cm³、沸点204℃、引火点（クローズドカップ（closed cup）方式で測定して）100℃、粘度（25℃で）1.7cps（センチポアズ）である。

【0059】特に、前記エチルラクテート80重量%とガンマブチロラクトン20重量%の混合溶液の物理的性質は、密度1.052g/cm³、沸点160℃、引火点（クローズドカップ（closed cup）方式で測定して）96乃至98℃、粘度（25℃で）2.25cps（センチポアズ）で測定され、混合溶液でなる本発明のシンナー組成物はその構成成分になる二つの成分、すなわち、エチルラクテートとガンマブチロラクトンの中間的な数値で現れるものと確認されて使用条件によって適切な物理的な性質を有するシンナー組成物の製造が可能であることがわかる。

【0060】本発明によって、エチルラクテート（EL）とガンマブチロラクトン（GBL）を重量比として90：10（実施例1）、80：20（実施例2）、70：30（実施例3）及び60：40（実施例4）で均一に混合し、フォトリソに対する溶解速度、有機溶剤に対する揮発量、洗浄液供給装置に対する腐食性、エッジビドリンス処理後の処理断面などを評価した。

【0061】また、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（比較例1）、エチレングリコールモノエチルエーテル（ECA）（比較例2）、エチルラクテート（EL）（比較例3）を単独に使用する場合、及びエチルラクテート（EL）とガンマブチロラクトン（GBL）を重量比で95：5に混合した場合（比較例4）に対して上記実施例1～4と同一な評価を試行した。

【0062】フォトリソに対する溶解速度、常用的に購入して使用することができる各種フォトリソの中でエスエス01A9（SS01A9；スミトモケミカルカンパニーリミティッド）とエムシービーアールアイ7010エヌ（MCPR-i7010N；株式会社ミツビシ）に対して本発

明のシンナー組成物を使用したフォトレジストの溶解速度を測定した。実験の条件は、半導体製造用のシリコンウェーハ上に前記フォトレジストを厚さSS01A9を15,000Åに、そしてMCPR-i7010Nを14,000Åにそれぞれ塗布し、150℃で120秒間ソフトバーク (soft bake) させる。測定装置としてAPC (日本国LJC社のモデル790) を使用し、フォトレジストをリンスするための溶媒として既存の有機溶剤としてプロピレングリコールモノメチ

ルエーテルアセテート (PGMEA) (比較例1)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (ECA) (比較例2) 及びエチルラクテート (EL) 80gとガンマブチロラクトン (GBL) 20gを混合した本発明によるシンナー組成物 (実施例2) に対して溶解度を測定し、その結果を<表1>に示した。

【0063】

【表1】

【表1】フォトレジストに対するシンナー及びシンナー組成物による溶解速度
(単位: Å/sec)

		シンナー及びシンナー組成物		
		比較例 1	比較例 2	実施例 2
フォトレジスト (PR)	SS01A9	2,512	4,376	4,642
	MCPR-i7010N	7,829	9,341	10,642

前記<表1>に示すように、本発明によるシンナー組成物は、従来の有機溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) に比べ顕著に高い溶解性能を有し、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (ECA) よりも高い溶解性能を有することがわかる。

【0064】特に、エチルラクテート (EL) 単独、またはエチルラクテートとガンマブチロラクトン (GBL)

の混合物からなる有機溶剤組成物のフォトレジストに対する溶解速度の変化を測定した。フォトレジストとしてDSAM-2000を使用して12,250Å、15,000Å及び20,600Åの厚さに塗布して、100℃で90秒間ソフトバークさせることを除外しては前記のような同一の条件にして溶解度を測定し、その結果を<表2>に示した。

【0065】

【表2】

【表2】フォトレジストに対するシンナー及びシンナー組成物による溶解速度
(単位: Å/sec)

		シンナー組成物				
		比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3
フォトレジスト (PR)	DSAM-200	909	1,231	1,453	2,215	3,618

前記<表2>に示すように、本発明によるシンナー組成物ではガンマブチロラクトン (GBL) の含量の増加によって、フォトレジストに対する溶解速度が増加することが確認された。これにより、エチルラクテート (EL) の単独使用に比べて顕著に増加することがわかる。

【0066】有機溶剤に対する揮発量の評価

一般に、大気圧下の室温 (25℃) においてフォトレジストの溶解に使用される代表的な溶剤と本発明による有機溶剤組成物を構成する各成分単独の蒸発量をそれぞれ測定し、その結果を<表3>に示した。

【0067】

【表3】

【表3】有機溶剤の蒸発量

		有 機 溶 剤			
		比較例 1	比較例 2	比較例 3	GBL
時 間	1	-0.31	-0.18	-0.08	-0.08
	2	-0.57	-0.37	-0.18	-0.14
	6	-2.45	-1.44	-0.77	-0.07
	24	-10.44	-5.66	-4.33	-0.49

前記<表3>に示すように、蒸発量が多い順に並べると、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート>エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート>エチルラクテート>ガンマブチロラクトンの順に蒸発量が減ることがわかる。本発明による有機溶剤組成物に使用されるエチルラクテートとガンマブチロラクトンは、それぞれ単独に存在する場合にも既存の有機溶剤で使用されたエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに比べ蒸発量が少ないことが分かる。特に、ガ

【表4】混合比による有機溶剤の蒸発量

		比較例 4	実施例 1	実施例 2	実施例 3
時 間	2	-0.02	-0.03	-0.01	-0.01
	3	-0.06	-0.06	-0.03	-0.04
	26	-0.59	-0.43	-0.43	-0.39
	50	-1.57	-1.22	-1.14	-0.10
	114	-2.97	-2.62	-1.97	-1.88

前記<表4>に示すように、エチルラクテートとガンマブチロラクトンの混合によって形成される有機溶剤で、ガンマブチロラクトンの含量が増加するほど蒸発量が減ることが分かる。ガンマブチロラクトンの含量が20重量%を超える場合には蒸発量の減少程度が大きく変わらないということが分かった。このような蒸発量の減少は生産工程などを遂行する作業場内の大気中に残存するようになる揮発された溶剤分子の残存量を減少させ、それによって作業者の呼吸による吸入量の減少はもちろん爆発の危険性などを減らすことができる。

【0070】洗浄液供給装置に対する腐食性
有機溶剤を自動供給装置などで使用するためには、供給装置の供給管などを構成する連結管や弾性のO-ring(Oリング)などに対する化学的安定性を調べるために供給装置で供給管をお互い連結して、流体的に密封するために使用されるO-ringを構成する合成樹脂サンプルをエ

ンマブチロラクトンは他の有機溶剤に比べ顕著に低い蒸発量を有するということがわかる。但し、前記蒸発量実験で蒸発開始2時間後の蒸発量(-0.14)が蒸発開始6時間後の蒸発量(-0.07)に比べてとても高い数値を示しているが、これは実験的な誤差であると思われる。

【0068】また、本発明による有機溶剤組成物自体の蒸発量を混合比を異なるようにしながら測定し、その結果を<表4>に示した。

【0069】

【表4】

チルラクテートとガンマブチロラクトンそれぞれに150時間以上浸して置くことを実施して時間経過による合成樹脂の膨潤比を評価した。

【0071】本発明による有機溶剤組成物によると物性がほとんど変わらないし、合成樹脂及びこれらから製造される有機化合物供給管や連結用のO-ringなどに対して安定に使用され得る。

【0072】エッジビドリンス処理後の処理断面
有機溶剤を使用してフォトレジストが塗布されたウェーハに対するリンスの程度及びエッジビドリンス後の断面の有形に対する実験を実施した。

【0073】本発明による有機溶剤組成物は処理断面の線形図(linearity)が極めて優秀で、ウェーハ上のフォトレジストのリンス用として使用するのに適切であることが明らかになった。

【0074】<エチルラクテート(EL)+エチル-3-

エトキシプロピオネート (EEP)、またはエチルラクテート (EL) + エチル-3-エトキシプロピオネート (EEP) + ガンマーブチロラクトン (GBL) 混合のシンナー組成物>本発明によるシンナー組成物は、エチルラクテートとエチル-3-エトキシプロピオネートを混合して望ましくはエチルラクテート60乃至80重量%とエチル-3-エトキシプロピオネート40乃至20重量%を混合してなり得るし、粘度は1.0乃至2.0cpsであるものが使用され得るし、望ましくは1.3乃至1.9cpsであるものが使用され得る。

【0075】特に、望ましくは前記エチルラクテートとエチル-3-エトキシプロピオネートは全て半導体等級の極めて純粋なものが選択されて使用され、VLSI等級では0.2μm水準に亘り過したものが使用され得る。

【0076】前記エチル-3-エトキシプロピオネートは室温で液状として存在し、ビタミンやその他の化学物質の中間体として使用されるもので、人体に対する特別な毒性が報告されなかった。前記エチル-3-エトキシプロピオネートの物理的性質は密度0.95g/cm³、沸点170.1°C、引火点 (クローズドカップ (closed cup) 方式で測定して) 82.2°C、粘度 (25°Cで) 1.20cps (センチポアズ) である。

【0077】特に、望ましくは揮発性や粘度の大きな変化がなく溶解速度を増加させるために、前記エチルラクテートとエチル-3-エトキシプロピオネートの混合物にガンマーブチロラクトンをさらに混合してなる。

【0078】前記のようなエチルラクテートはエチル-3-エトキシプロピオネートの混合物にガンマーブチロ

ラクトンがさらに混合される場合にはエチルラクテート10乃至70重量%、エチル-3-エトキシプロピオネート80乃至30重量%及びガンマーブチロラクトン10重量%以下の混合比に混合してなることができる。

【0079】望ましくはエチルラクテート20乃至60重量%、エチル-3-エトキシプロピオネート72乃至39重量%及びガンマーブチロラクトン1乃至8重量%の混合比に混合してなり得る。

【0080】特に望ましくは、エチルラクテート20乃至40重量%、エチル-3-エトキシプロピオネート74乃至58重量%及びガンマーブチロラクトン2乃至6重量%の混合比に混合してなることができる。

【0081】以下の具体的な実施例を溶解速度、揮発性及び粘度の面で比較例と比較して示した。

【0082】フォトレジストに対するシンナーの溶解速度測定実験。

常用的に購入して使用することができる各種フォトレジストの中でDSAM-200及びDPR-2053に対して本発明によるシンナー組成物とその他の常用的に購入して使用することができる他のシンナーを使用して溶解速度を測定した。実験の条件は半導体製造用のシリコンウェーハ上に前記フォトレジストを12,000Å乃至32,000Åの範囲の厚さで塗布し、100乃至110°C以上の温度で少なくとも90秒以上ソフトベーキングした後、測定装置としてDRMを使用し、それぞれの実験の結果を実験条件によって区分して結果を表5及び表6に個別的に示した。

【0083】

【表5】

【表5】フォトレジスト (DSAM-200) に対する各シンナーの溶解速度
(塗布の厚さ ; 15,000Å、ソフトベーク条件 ; 100℃、90sec)

			溶解速度 (Å/s)
	実施例 11	EL : EEP=70 : 30	1,126
	実施例 12	EL : EEP=60 : 40	1,270
シ	実施例 13	EL : EEP=50 : 50	1,350
ン	実施例 14	EL : GBL : EEP 60 : 2 : 38	1,224
ナ	実施例 15	EL : GBL : EEP 60 : 5 : 35	1,336
↓	実施例 16	EL : GBL : EEP 50 : 5 : 45	1,394
の	実施例 17	EL : GBL : EEP 40 : 5 : 55	1,650
種	実施例 18	EL : GBL : EEP 30 : 5 : 65	1,685
類	実施例 19	EL : GBL : EEP 20 : 5 : 75	1,690
	比較例 11	EL	942
	比較例 12	GBL	≥4,000?
	比較例 13	EEP	1,780?
	比較例 14	ECA	1,989
	比較例 15	EL : GBL=80 : 20	2,350

前記<表5>に示すように、エチルラクテートとエチル-3-エトキシプロピオネートの組成の場合には、エチル-3-エトキシプロピオネートの含量が増加するほどフォトレジストの溶解速度が増加する。また、エチルラクテート、ガンマ-ブチロラクトン及びエチル-3-エトキシプロピオネートの組成の場合では、ガンマ-ブチ

ロラクトンとエチル-3-エトキシプロピオネートの含量が増加するほどフォトレジストの溶解速度が増加することが分かり、それによって所定の溶解速度を有するように容易に調節することができる。

【0084】

【表6】

【表6】フォトリジスト (DPR-2053) に対する各シンナーの溶解速度
(塗布の厚さ: 32,000Å、ソフトベーク条件: 110℃、90sec)

			溶解速度 (Å/s)
	実施例 11	EL : EEP=70 : 30	1,100
	実施例 12	EL : EEP=60 : 40	1,250
シ	実施例 13	EL : EEP=50 : 50	1,300
ン	実施例 20	EL : GBL : EEP 60 : 10 : 30	1,779
ナ	実施例 15	EL : GBL : EEP 60 : 5 : 35	1,934
の	実施例 16	EL : GBL : EEP 50 : 5 : 45	2,006
種	実施例 17	EL : GBL : EEP 40 : 5 : 55	2,042
類	実施例 18	EL : GBL : EEP 30 : 5 : 65	2,079
	実施例 19	EL : GBL : EEP 20 : 5 : 75	2,060
	実施例 21	EL : GBL : EEP 10 : 5 : 85	1,978
	比較例 11	EL	909
	比較例 12	GBL	≥3,500
	比較例 13	EEP	1,613
	比較例 14	ECA	1,900
	比較例 15	EL : GBL : EEP=80 : 20	2,004

前記<表6>に示すように、エチルラクテート、ガンマ-ブチロラクトン及びエチル-3-エトキシプロピオネートの組成の場合ではガンマ-ブチロラクトンとエチル-3-エトキシプロピオネートの含量が増加するほどフォトリジストの溶解速度が増加する。しかし、エチルラクテートの含量が20重量%未満になる場合にはかえって減少することが分かり、それによって所定の溶解速度を有するように容易に調節することができる。

【0085】シンナーの揮発性測定実験

シンナーの揮発性の測定は半導体製造工程で広く使用されるコーター (coater) を使用してウェーハの上にシンナー1mlを落した後、1,000乃至5,000rpmの範囲に回転速度を変化させながら回転させてウェーハのエッジ付近までシンナーが完全に揮発される時間を測定し、その結果を<表7>に示した。

【0086】

【表7】

【表7】シンナーのウェーハ上での揮発性（単位：sec）

			回転速度 (rpm)				
			5,000	4,000	3,000	2,000	1,000
シ ン ナ ー の 種 類	実施例 11	EL : EEP 70 : 30	7	9	17	40	140
	実施例 12	EL : EEP 60 : 40	7	9	16	35	135
	実施例 13	EL : EEP 50 : 50	6	8	14	32	120
	実施例 15	EL : GBL : EEP 60 : 5 : 35	7	11	15	33	124
	実施例 16	EL : GBL : EEP 50 : 5 : 45	7	11	17	36	133
	実施例 17	EL : GBL : EEP 40 : 5 : 55	7	12	20	38	141
	実施例 18	EL : GBL : EEP 30 : 5 : 65	7	11	20	38	144
	実施例 19	EL : GBL : EEP 20 : 5 : 75	7	11	20	39	145
	比較例 11	EL	6	8	14	31	120
	比較例 12	GBL	58	71	131	—	—
	比較例 13	EEP	6	9	17	35	138
	比較例 14	ECA	4	6	13	24	88
	比較例 15	EL : GBL 80 : 20	29	43	87	124	420

前記<表7>に示すように、本発明によってエチルラクテートとエチルー3-エトキシプロピオネートの混合物からなるシンナー組成物は、エチルラクテートまたはエチルー3-エトキシプロピオネートを単独に使用する場合とほとんど近似し、そしてエッジ付近まで完全に揮発されることを示している。また、揮発性が顕著に低いが、フォトリソに対する溶解速度が優秀であるガンマブチロラクトンを混合して使用する場合にもエチルラクテートまたはエチルー3-エトキシプロピオネートを単独に使用する場合とほとんど近似し、そしてエッジ付近まで完全に揮発されることを示している。更に、エチルラクテートの含量が増加するほど揮発性が一定に増

加することが分かり所定の揮発性を有するように容易に調節することができる。

【0087】シンナーの粘度測定実験

前記実験で使用されたシンナーの粘度を測定して<表8>に示した。

【0088】前記シンナーの粘度はシンナーの噴射に必要な噴射システム及びノズルで適切な噴射圧を有するように調節するのに必修の要素で、シンナーの高い粘度は必要以上の圧力損失を起こす原因になる。

【0089】

【表8】

【表8】各シンナーの粘度（単位：cps、25℃で）

			粘度 (cps)
	実施例 11	EL : EEP=70 : 30	1.82
	実施例 12	EL : EEP=60 : 40	1.75
シ	実施例 13	EL : EEP=50 : 50	1.70
ン	実施例 15	EL : GBL : EEP 60 : 5 : 35	1.74
ナ	実施例 16	EL : GBL : EEP 50 : 5 : 45	1.65
の	実施例 17	EL : GBL : EEP 40 : 5 : 55	1.50
種	実施例 18	EL : GBL : EEP 30 : 5 : 65	1.48
類	実施例 19	EL : GBL : EEP 20 : 5 : 75	1.40
	比較例 11	EL	2.38
	比較例 12	GBL	1.77
	比較例 13	EEP	1.20
	比較例 14	ECA	1.32
	比較例 15	EL : GBL=80 : 20	2.25

前記<表8>に示すように、本発明によるシンナー組成物の場合は、エチルラクテートとエチルー3-エトキシプロピオネートの混合後にもずっとエチルラクテートを単独に使用する場合と比較されるくらい低い粘度を維持することができる。ノズルを通じた噴射時に過大な圧力損失を誘発しないことが分かる。また、比較的に高い粘度を有するが、フォトレジストに対する溶解速度が優秀であるガンマブチロラクトンを混合して使用する場合にも相当低い粘度を維持するようにすることでノズルを通じた噴射時に過大な圧力損失を誘発しないことが分かる。更に、エチルー3-エトキシプロピオネートの含量が増加するほど粘性が一定に減少することが分かり、所定の粘性を有するように容易に調節することができる。

【0090】<半導体装置製造用ウェーハのリワーク工

程>図1は本発明による半導体装置の製造方法の中で写真エッチング工程の遂行時に発生される不良によってリワーク工程を遂行することを示す工程図で、まず、半導体基板に特定パターンを形成させるために前記半導体基板上にフォトレジストを塗布させた後(S10)、写真エッチング工程を遂行する(S12)。

【0091】前記写真エッチング工程遂行時、露光不良やパターン不良などの不良発生が起きますと(S14)、前記写真エッチング工程時に塗布されたフォトレジストを除去してリワーク工程を遂行する(S16)。

【0092】このようにリワーク工程に遂行されたウェーハに対して特定パターンを形成するために再びフォトレジストを再塗布し(S18)、通常の写真エッチング工程を再遂行する(S20)ことで好ましい半導体装置を製造することができる。

【0106】本発明はフォトレジストが前記半導体基板上に直接塗布されるか、所定の絶縁膜または金属膜上に塗布されるかに関係なく前記本発明の同一のシンナー組

成物を利用して前記リワーク工程を遂行することができる。

【0107】以上から、前記シンナー組成物を利用したリワーク工程を遂行した結果、その収率が従来のN-ブ

【表9】

チルアセテートなどのケミカルを利用したリワーク工程での収率と比較して低下することはない。

【0108】

【表9】

	正常工程	本発明のリワーク工程1回遂行	本発明のリワーク工程5回遂行	従来のリワーク工程1回遂行	従来のリワーク工程2回遂行
試料1	51.4%	62.4%	62.3%	62.3%	64.3%
試料2	76.8%	80.2%	85.2%	79.4%	81.5%
前記試料に使用されたフォトレジスト：MCP-4000D3					

前記<表9>に示すように半導体基板上に金属膜を形成させた試料1及び試料2を利用したリワーク工程の収率を評価した結果、従来の収率に比べ大きな差はないことがわかる。

【0109】そして、パターンを形成させない半導体基板上に窒化膜または金属膜を形成させた後、その上部にフォトレジストを塗布させた試料を利用して前記リワーク工程を評価した結果、前記有機物残存量を示すコンタクトアングル(Contact Angle)が41.1乃至43.2程度で評価結果を得ることによって54.2で現れる従来より有機物残存量が少ないことが確認できる。

【0110】また、走査電子顕微鏡を利用した表面状態の評価でも半導体基板に対する表面状態は前記従来と差がないことが分かった。そして、前記走査電子顕微鏡を利用して窒化膜や金属膜の表面を評価した結果、従来のリワーク工程の遂行時にはフォトレジストが数μm程度に残留することが見られ、本発明の遂行では前記フォトレジストが残留しないことが見られた。

【0111】すなわち、本発明によるリワーク工程の遂行は従来のリワーク工程の遂行で近似な収率を得ることができ、また従来のリワーク工程の遂行よりフォトレジストの除去能力が向上されたことが分かる。

【0112】図7は、本発明の一実施の形態によるリワーク工程の適用前後のウェーハの在工率(reworking rate)の推移を示すグラフである。

【0113】本発明は半導体基板に形成された膜の種類に関係なく、前記シンナー組成物を利用してリワーク工程を遂行することができ、図7に図示されたグラフのようにリワーク工程でなく、工程処理される処理枚数は従来より増加し、リワーク工程が遂行される在工率は減少することが分かる。すなわち、図7に図示されたように約2ヶ月にわたって従来のリワーク工程と本発明のリワーク工程の適用による生産性を比較した結果、図7のグラフで8月11日以後に本発明のリワーク工程を遂行して

生産性を評価した結果、単位時間当たり処理枚数は向上し、在工率は減少することが確認できることによって生産性が向上されることが分かる。ここで、在工率というのはウェーハから出発して最終製品が生産されるまでに所要される時間までの間に未製品として残留するウェーハを百分率で表示した概念である。

【0114】<半導体装置のリンス工程>図8は、本発明による半導体装置の製造方法中、リンス工程の一実施の形態を示す工程図である。

【0115】図8を参照すると、まず半導体基板上に塗布されるフォトレジストと前記半導体基板の接着性が向上されるように前記半導体基板上にプライマーを塗布させる(S30)。前記プライマーは半導体基板上に直接またはフォトレジストが塗布される特定の絶縁膜または金属膜上に塗布される。ここで、前記プライマーはヘキサメチレンジシラザン(HMDS; Hexamethylenedisilazane)のような通常のプライマーを使用することができる。

【0116】続いて、前記プライマーが塗布されたウェーハ上に特定パターンを形成させるためにフォトレジストを塗布する(S32)。前記フォトレジストのうち前記半導体装置の製造過程で不必要な部分であるウェーハのエッジ部分や裏面部分に塗布されたフォトレジストを70重量%乃至80重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート(EEP)、17重量%乃至23重量%のエチルラクテート(EL)及び3重量%乃至7重量%のガンマ-ブチロラクトン(GBL)を混合させて製造したシンナー組成物を噴射ノズルを利用してリンスして除去させる(S34)。前記シンナー組成物は望ましくは75重量%のエチル-3-エトキシプロピオネート、20重量%のエチルラクテート及び5重量%のガンマ-ブチロラクトンを混合させて製造したものを利用する。

【0117】一方、前記シンナー組成物の他の形態は、40重量%乃至20重量%のエチル-3-エトキシプロピオ

ネート（EEP）及び60重量%乃至80重量%のエチルラクテート（EL）を混合させて製造したものを利用することができるし、更に他の形態として、90重量%乃至60重量%のエチルラクテート（EL）と10重量%乃至40重量%のガンマブチロラクトン（GBL）を混合させて製造したものを利用することもできる。

【0118】続いて、前記ウェーハ上のフォトレジストの粘着力の向上及び溶剤を除去するために、ウェーハを熱板にのせた後、ソフトベーキング（soft baking）する（S36）。前記フォトレジストに特定パターンを形成するためにマスクやレティクルを使用して光を選択的に走査する露光工程を実施する（S38）。続いて、露光工程時に紫外線光の散乱により露光境界部位の不必要な露光によって不正確なパターンが発生されないように散乱による露光部位の化学構造的安定性を回復するためのPEB（Post-Exposure Bake）工程を遂行する（S40）。前記露光段階によって光化学反応を起こしたフォトレジストを選択的に除去して現像し（S42）、パターンの安定性のためにフォトレジストを硬化するハードベーキング（Hard Baking）が遂行される。

【0119】以後形成されたフォトレジストパターンによって通常のエッチング工程またはイオン注入工程などを遂行して半導体装置を製造するようになる。

【0120】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるとウェーハ上のフォトレジストを除去するリワーク工程やリンス工程で十分な溶解速度を有しながらも高い揮発性と低い粘性を有するシンナー組成物を得ることができる。また、本発明によると半導体装置の製造過程で金属膜形成前後に関係なく前記同一なシンナー組成物を利用してリワーク工程を遂行できる。さらに、前記リワーク工程及びリンス工程を同一のシンナー組成物及び装置を使用して一元化させることができ生産性が向上される効果がある。

【0121】以上より、本発明は記載された具体例についてのみ詳細に説明されたが、本発明の技術思想範囲内で多様な変形および修正が可能であることは当業者にとって明白なことであり、このような変形および修正が添付された特許請求範囲に属するのは当然である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による半導体装置製造用ウェーハの一般的なリワーク過程を示す工程図である。

【図2】本発明による半導体装置製造用ウェーハの具体的なリワーク方法の一実施の形態を示す工程図である。

【図3】本発明による半導体装置製造用リワーク方法を遂行するためのリワーク装置を示す概略図である。

【図4】本発明による半導体装置の製造方法の一実施の形態を説明するための断面図である。

【図5】本発明による半導体装置の製造方法の他の実施の形態を説明するための断面図である。

【図6】本発明による半導体装置の製造方法の更に他の実施の形態を説明するための断面図である。

【図7】本発明の一実施の形態によるリワーク工程の適用前後のウェーハの在工率の推移を示すグラフである。

【図8】本発明による半導体装置の製造方法の一実施の形態を示す工程図である。

【図9】ウェーハに塗布されたフォトレジストの洗浄過程で現れるテーリング現象を概略的に図示した平面図である。

【図10】図9のウェーハの側断面図である。

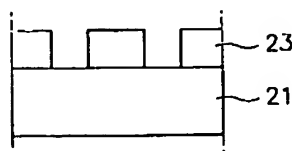
【図11】ウェーハに塗布されたフォトレジストの洗浄過程で現れるフォトレジストアタック現象を概略的に図示した平面図である。

【図12】図11のウェーハの側断面図である。

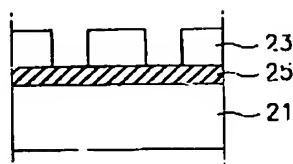
【符号の説明】

- 10 ノズル
- 11 ウェーハ
- 12 真空チャック
- 13 アーム
- 14 アップダウンシリンダー
- 15 シャフト
- 16 支持台
- 17 固定ナット
- 21 半導体基板
- 23 フォトレジスト
- 25 絶縁膜
- 27 金属膜

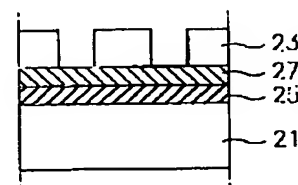
【図4】



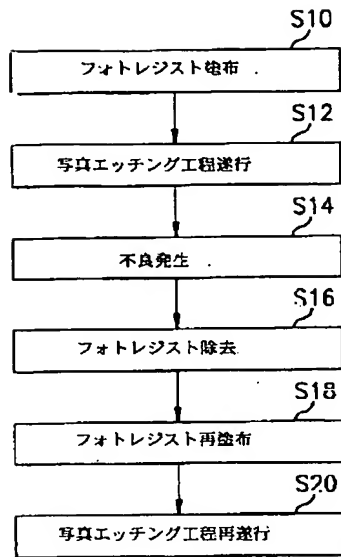
【図5】



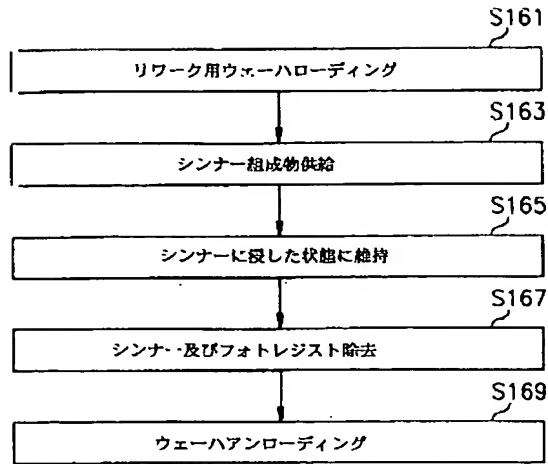
【図6】



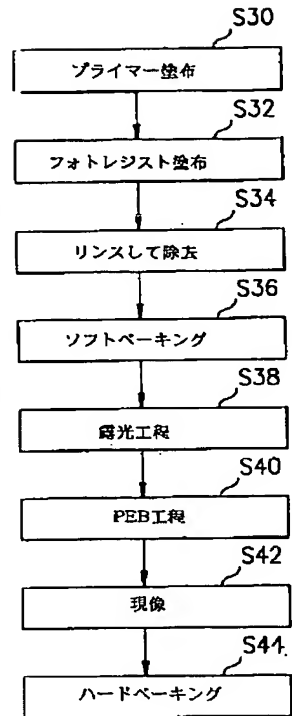
【図1】



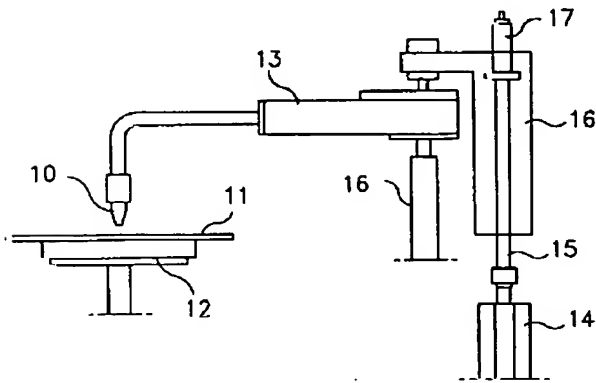
【図2】



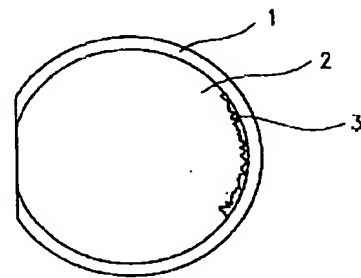
【図8】



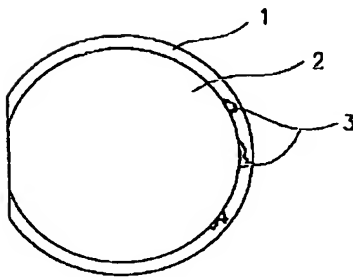
【図3】



【図11】



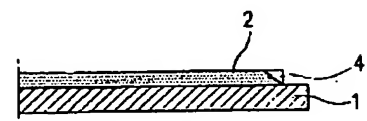
【図9】



【図10】



【図12】



【図7】

